

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-167280

(43)Date of publication of application : 11.06.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/565
 C02F 11/00
 C02F 11/12
 C04B 35/626
 C04B 35/00
 C21B 11/02

(21)Application number : 2001-073588

(71)Applicant : METALLKRAFT AS

(22)Date of filing : 15.03.2001

(72)Inventor : HENRIKSEN KNUT

(30)Priority

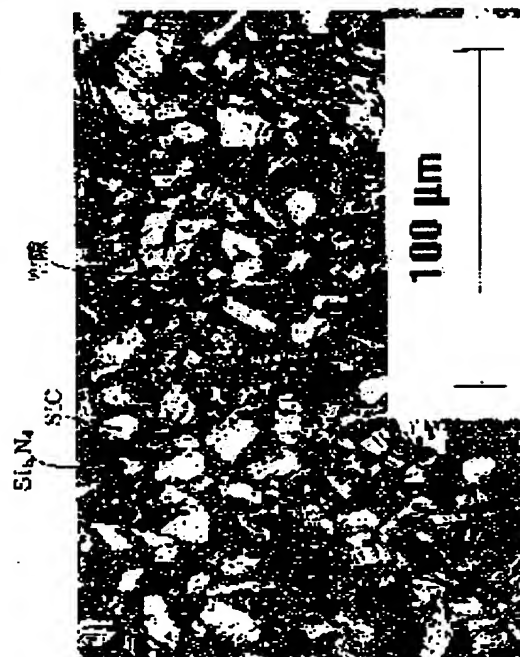
Priority number : 2000 10056957 Priority date : 17.11.2000 Priority country : DE

(54) METHOD OF USING SLURRY WASTE GENERATED IN PRODUCTION OF SILICON WAFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of using slurry waste generated in a production of a silicon wafer, minutely to provide a method of using a solid fraction of slurry generated in the process of sawing or slicing the silicon wafer as raw material in other industrial process such as producing specific ceramic as silicon nitride bonded silicon carbide and/or silicon bonded silicon carbide, etc.

SOLUTION: The method of manufacturing non-oxide ceramics is characterized in that the method is using slurry waste containing a mixture of Si grain and SiC grain, liquid of oil and glycol, the slurry waste is subjected to a separating process so as to remove all or almost liquid fraction of the slurry waste, and the obtained powder mixture is subjected to ordinary process to form the non-oxide ceramic material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-167280

(P2002-167280A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 4 B 35/565		C 0 2 F 11/00	M 4 D 0 5 9
C 0 2 F 11/00		11/12	A 4 G 0 0 1
11/12			Z A B Z 4 G 0 3 0
	Z A B	C 2 1 B 11/02	4 K 0 1 2
C 0 4 B 35/626		C 0 4 B 35/56	1 0 1 J
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-73588(P2001-73588)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 6 9 5 7 . 9

(32) 優先日 平成12年11月17日 (2000.11.17)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 501104580

メタルクラフト エーエス

ノルウェー国 N-4677 クリスチャンザ

ント フォイービェン ポストオフィスボ

ックス 5595

(72) 発明者 クヌート ヘンリクセン

ノルウェー国 N-4623 クリスチャンザ

ント プレフィヒコーレン 12

(74) 代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハの生産から生じるスラリー廃棄物の利用法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、シリコンウェーハの生産から生じるスラリー廃棄物の利用法に関するものである。より詳細には、本発明は、特定のセラミックスの生産等の他の工業プロセスにおける原料としてのシリコンウェーハを鋸引きまたはスライスする際に生じるスラリーの固体フラクションを、窒化ケイ素結合炭化ケイ素及び／又はケイ素結合炭化ケイ素等として利用するための方法に関するものである。

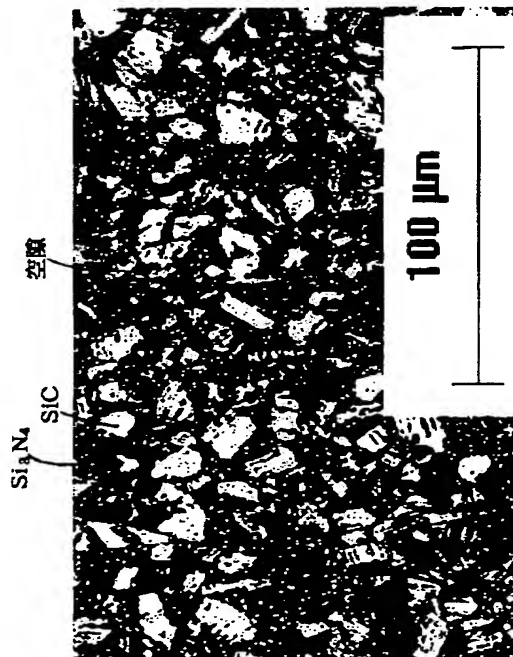
【解決手段】 非酸化物セラミックスを製造するための方法であって：

・前記方法が、S i 粒子及びS i C粒子の混合物とオイルまたはグリコールからなる液体とを包含するスラリー廃棄物を使用し；

・前記スラリー廃棄物のうちのすべてもしくは殆どの液体フラクションを取り除くために、前記スラリー廃棄物を分離プロセスにかけ；そして

・結果として得られた粉末混合物を通常のプロセスにかけて前記非酸化物セラミック材料を形成する；

ことを特徴とする、非酸化物セラミックスの製造方法。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非酸化物セラミックスを製造するための方法であって：

・前記方法が、Si粒子及びSiC粒子の混合物とオイルまたはグリコールからなる液体とを包含するスラリー廃棄物を使用し；

・前記スラリー廃棄物のうちのすべてもしくは殆どの液体フラクションを取り除くために、前記スラリー廃棄物を分離プロセスにかけ；そして

・結果として得られた粉末混合物を通常のプロセスにか

けて前記非酸化物セラミック材料を形成する；

ことを特徴とする、非酸化物セラミックスの製造方法。

【請求項2】 前記スラリー廃棄物の液体フラクションの大部分が、沈降分離及び、その後のデカンテーションにより固体フラクションから分離されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 グリコールをベースとしたスラリー廃棄物から窒化物結合炭化ケイ素を製造するために前記方法が適用される場合、その製造プロセスが：

・真空下における穏やかな加熱により沈殿物中のグリ

コール残分を除去するステップ；

・結果として得られたSi粒子及びSiC粒子の混合物をある形状を為す物体に成形するステップ；及び

・前記形状を為す物体を、前記Si粒子がN₂と反応して前記SiC粒子と一緒に結合する窒化ケイ素が形成されるような窒素雰囲気下におけるある温度で加熱することにより、そのセラミック材料を焼結するステップ；

を包含することを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記方法において：

・前記グリコール残分を蒸発させるための前記穏やかな

加熱が、200～400℃のオーダーの温度で実施され；

・前記締固めが、100MPaのオーダーの力で実施され；そして

・前記焼結が、10⁵ Paのオーダーの窒素圧で1050～1350℃の範囲の温度において実施される；

ことを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記スラリーが、ダイヤモンドソーから生じるSi粒子と水を含んでいる場合：

・前記水の大部分が、沈降分離及び、その後のデカン

テーションにより取り除かれ；

・残った水が、200～400℃のオーダーにおける熱処理により取り除かれ；

好適には2～100wt%のSi粒子、より好適には10～50wt%のSi粒子、最も好適には15～30%のSi粒子を含む混合物を得るため、前記スラリーにSiC粒子を添加し；

・前記締固めが、100MPaのオーダーの力で実施され；そして

・前記焼結が、10⁵ Paのオーダーの窒素圧で140

0～1500℃の範囲の温度において実施される；

ことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記スラリー廃棄物がオイルをベースとしたものであり、そして、Si粒子及びSiC粒子と鉱油の混合物を含んでいる場合：

・その液体相の大部分の分離が、沈降分離及び、それ以降のデカンテーションを包含し；

・そのオイル残分の除去が、前記オイル中の炭化水素が熱分解により分解して炭素元素を形成するまで、不活性雰囲気下において前記沈殿物を加熱することを包含し；

・結果として得られた粉末混合物を、ある形状を為す物体に成形し；そして

・前記形状を為す物体を、C元素がSiと反応してSiCを形成し、続いて、残ったSi粒子がN₂と反応してSiC粒子と一緒に焼結する窒化ケイ素を形成するような窒素雰囲気下におけるある温度で焼結することにより、そのセラミック材料を形成する；

ことを特徴とする、請求項4及び5に記載の方法。

【請求項7】 前記方法において：

・前記熱分解温度が700～800℃の範囲であり、この範囲の温度に2時間保持され；

・前記締固めが、100MPaのオーダーの力により行われ；そして

・前記焼結が、10⁵ Paのオーダーの窒素圧で1050～1350℃のオーダーの温度において実施される；

ことを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記方法が窒化ケイ素結合炭化ケイ素を製造するために適用される場合、その製造プロセスが：

・熱分解によりその沈殿物中のオイル残分を取り除いてC元素を形成するステップ；

・結果として得られたSi粒子及びSiC粒子とC元素の混合物をある形状を為す物体に成形するステップ；及び

・その締め固められた物体を、前記Si粒子が初めにCと反応してSiCを形成し、次いで、N₂と反応して前記SiC粒子と一緒に結合する窒化ケイ素を形成するような窒素雰囲気下におけるある温度で加熱することにより、そのセラミック材料を焼結するステップ；

を包含することを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項9】 前記方法において：

・前記熱分解温度が700～800℃の範囲であり、この範囲の温度に2時間保持され；

・前記締固めが、160MPaのオーダーの力により行われ；そして

・前記焼結が、10⁵ Paのオーダーの窒素圧で1050～1350℃の範囲の温度において実施される；

ことを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記精製されたSi粒子及びSiC粒子混合物の組成が、好適には2～100wt%のSi粒子、より好適には10～50wt%のSi粒子、最も好

適には15～30%のSi粒子を含んでいることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 前記スラリー廃棄物がオイルをベースとしたものである場合、そのオイルの熱分解中に形成されるC元素がSiCに変換された後の結果として得られたSi粒子及びSiC粒子混合物の組成が、好適には2～100wt%のSi粒子、より好適には10～50wt%のSi粒子、最も好適には15～30%のSi粒子を含んでいることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項12】 前記通常の製造プロセスが、等方加圧法、乾燥加圧法、鑄込み成形法、焼結法、及び／又は押出し成形法を包含することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 Si粒子及びSiC粒子の混合物とグリコールまたは鉱油からなる液体相とを含有するスラリー廃棄物を再使用するための方法であって、前記スラリーを、請求項1～4及び請求項6～12のいずれか一項に記載されている方法に従って、非酸化物セラミック材料、Si、N、結合SiCまたはSi結合SiCを製造するための原料として使用することを特徴とする、スラリー廃棄物の再使用方法。

【請求項14】 非酸化物セラミック材料、Si、N、結合SiCを製造するための、Si粒子及びSiC粒子の混合物とグリコールまたは鉱油からなる液体相とを含有するスラリー廃棄物の使用。

【請求項15】 請求項1～6及び／又は請求項10に記載されている方法に従って、非酸化物セラミック材料、Si、N、結合SiCを製造するための、太陽光発電産業及び／又は半導体産業における高純度シリコンウェーハの生産から生じるスラリー廃棄物の使用。

【請求項16】 請求項8～9及び／又は請求項11に記載されている方法に従って、非酸化物セラミック材料、Si結合SiCを製造するための、太陽光発電産業及び／又は半導体産業における高純度シリコンウェーハの生産から生じるスラリー廃棄物の使用。

【請求項17】 Si粒子及びSiC粒子の混合物とグリコールまたは鉱油からなる液体相とを含有するスラリー廃棄物を再使用するための方法であって：

・前記スラリーを、沈降分離及び、その後のデカンテーションにより、液体部分と固体部分に分離し；

・前記スラリーの前記固体フラクションを、鉱油をベースとしたスラリーの場合にはピッチ結合により、あるいは、グリコールをベースとしたスラリーの場合にはコンクリート結合または水ガラスと結合させることによりブリケット状に形成し；そして

・それらのブリケットを付加的な製鉄原料と共にキューボラ製鉄炉に加える；

ことを特徴とする、スラリー廃棄物の再使用方法。

【請求項18】 キューボラ製鉄炉内におけるSi及びC

のソースとしての、Si粒子及びSiC粒子の混合物とグリコールまたは鉱油からなる液体相とを含有するスラリー廃棄物の使用。

【請求項19】 請求項17に記載されている方法による、キューボラ製鉄炉内におけるSi及びCのソースとしての、Si粒子及びSiC粒子の混合物とグリコールまたは鉱油からなる液体相とを含有するスラリー廃棄物の使用。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンウェーハの生産から生じるスラリー廃棄物の利用法に関するものである。より詳細には、本発明は、例えば特定のセラミックスの生産等の工業プロセスにおける原料としてのシリコンインゴットからシリコンウェーハを鋸引きまたはスライスする際に生じるスラリーの固体フラクションを利用するための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高純度シリコンの世界の生産量は、現在、1年当たり20,000メートルトン(MT/年)のオーダーに達している。このシリコンは、主に、太陽電池を生産するための太陽光発電産業や集積回路を生産するための半導体産業で消費される。

【0003】集積回路は、ここ数十年で、非常に重要で、且つ、非常に一般的な資源になってきた。先進国では実質的に誰もが皆、集積回路を含んだ電子機器を利用することができ、及び／又は、そのような電子機器を所有している。予測可能な範囲の将来にこの重要性が減少することを示す徴候は何もない。それとは反対に、一般的には、電子装置が今まで以上に普及し、我々の生活に不可欠な一部になるであろうと考えられている。

【0004】太陽電池パネルはまだ日常生活において一般的ではないが、太陽電池パネルの最近の発達は、注目値する太陽エネルギーから電気エネルギーへの変換率を持ったパネルを生み出している。従って、一般的には、太陽電池パネルが広く使用される電気エネルギー源になるものと予測される。この見解は、我々が使用するエネルギーを生産するための先進国における化石燃料の燃焼への依存により人間がもたらした気候変動への関心が高まっていることから、ますます増大する支持を見出している。

【0005】従って、集積回路と太陽電池パネルの両者は、近い将来における高純度のシリコンに対する需要の猛烈な高まりに寄与するものと考えられる。また、集積回路と太陽電池は、共に、薄い円板またはウェーハの形状にスライスされる純粋なシリコンのインゴットから作られる。これらのウェーハの厚みは、数百ミクロンから数ミリメートルまでいろいろなものがあるであろう。高純度のシリコンインゴットをウェーハの形状にスライスするために今日使用されている技術には、基本的に2つ

の主要なものがある。それはワイヤーソーとダイヤモンドソーである。しかし、ワイヤーソーが高まる重要性和市場占有率を得つつある。

【0006】ワイヤーソーの場合には、インゴットは、真鍮の層でコーティングされた高速で動くスチール製のワイヤーのウェブにそれらを押し通すことによりスライスされる。スライスプロセス中、ワイヤーは、常に、研磨粒子としてSiCを含有するグリコールまたは鉱油のいずれかですすがれる。この操作は、SiC粒子と切り溝残渣（高純度Siの小さな粒子）を含有するオイルまたはグリコールをベースとしたスラリーをもたらす。

【0007】ダイヤモンドソーの場合には、スラリーは純粋なシリコンチップと水からなる。水に晒されると、シリコンチップは、その表面が酸化するであろう。アルミニウムのように、表面部の幾つかの原子層のみが酸化し、 SiO_2 からなる酸素不浸透層を形成するであろう。従って、酸化は自動的に止むであろう。

【0008】ウェーハ及び太陽電池の厚みが薄いため、切り溝損失の量は、高純度シリコンの全消費量のうち40wt%にもなる。切り溝残渣は、典型的には、スラリー中に10~40wt%の範囲の量で存在する。従って、現在の年間のスラリー生成量は10~15000MT/年にもなり、そして、この数値は今後年を経るに連れ猛烈に増大するものと予想される。

【0009】スラリー廃棄物は、現在、埋め立て地に堆積されるか、あるいは、焼却炉で燃やされており、従って、大きな廃棄物問題を構成している。埋め立て地にスラリーを堆積する方法は、オイルやグリコールが土壤中に浸出する危険性があることから、環境的に危険な解決策である。このため、そのような埋め立てでは、経費の高む環境的な安全策を講じる必要性が求められている。焼却する方法は、オイルやグリコールによる土壤汚染に関する問題を解決するが、スラリー中のシリコン切り溝残渣が、汚染された（重元素を伴っていることが多い） SiO_2 に変換され、また、この汚染された SiO_2 も、スラリーの第三の構成要素であるSiCと共に、堆積されなければならない。

【0010】スラリー廃棄物問題に対するこの解決策は、経済的な観点と環境的な観点の両者から見て、残念な解決策である。特に、これらの切り溝残渣とSiC粒子が、商業的に利用可能な最も純度の高い原料に属するものからの残り物であり、従って、それらが、数多くの産業的用途における原料として適用するのに充分適した価値ある材料を構成することを考慮すると、尚更である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、スラリー廃棄物を他の産業で適用するための原料として利用することにより、その廃棄物を処分する必要性を無くすことである。

【0012】本発明の第二の目的は、シリコンの鋸引きで生じたこのスラリー状スラッジの固体フラクションをセラミックスの生産における原料として再使用するための方法を提供することである。

【0013】本発明のこれらの目的は、添付の特許請求の範囲の項及び／又は以下の説明に記載されている技術により達成することができる。

【0014】また、本発明の上記の目的は、非常に微細な高純度のSi粒子及びSiC粒子の混合物からなるワイヤーソーから生じるスラリーの固体部分が、 Si_3N_4 結合SiC及びSi結合SiCの如きセラミックスを含む特定の非酸化物セラミックスを生産するのに適した原料である、という事実を活用することにより達成することができる。また、非常に純粋なシリコンチップと水の混合物からなるダイヤモンドソーから生じるスラリーも、 Si_3N_4 結合SiCの生産においてSiCと混合されるシリコンソースとして使用される場合、 Si_3N_4 セラミック材料に対する優れた原料である。これらのセラミック材料は、（アルミニウム乾式精錬所における側壁耐火物として、鉄合金燃焼加熱炉におけるモノリシック湯出し口門型石として、等）冶金産業において経験される条件下における高温での適用に適していることが知られており、また、セラミック産業（家庭用陶器、衛生陶器、タイル、電気絶縁体、等の焼成）や、外気温度及び高温での摩耗並びに腐食に対する耐性を持たせるための他の多くの産業的用途における窯炉取り付け具材料（セッタープレート、梁、等）としても適当である。

【0015】

【課題を解決するための手段】そのようなセラミック材料を製造するための通常のプロセスにおける2つの主要なステップは、一般的に成形と呼ばれる粉末締固めステップと、一般的に焼結または焼成と呼ばれる高温ステップである。成形とは、圧力を加えて形づくること、もしくは、型に入れて造ることを意味している。このステップで、原料の粒子が、多少なりとも最終生成物の形に似た形状に固められる。適用される一般的な技術の例として、粉末加圧成形法（一軸加圧または等方加圧）、鑄込み成形法、押出し成形法、及び射出成形法を挙げることができる。焼結ステップでは、化学物理プロセス（純粋焼結）の結果として、または、化学物理プロセスと化学反応の組み合わせ（反応焼結）の結果として、セラミック材料が現れて来る。別の可能性として、液体材料での溶浸がある。セラミック原料は、締固めステップ及び成形ステップを容易化するものでなければならず、また、材料の特性及び稠度に関する限り完全性の高い製品をもたらすものでなければならない。

【0016】Si-SiC粉末混合物を、特定の成形法を容易化するためのセラミック原料として、あるいは、最終的なセラミック製品において特殊な材料特性を得るためのセラミック原料として修飾し得ることが予測され

る。これは、乾燥加圧を容易化するための噴霧乾燥や、特定の半乾燥成形法または湿式成形法等を容易化するための他の造粒法などの技術を含むであろう。また、元々の成分であるSiまたはSiCのうちの一方をもっと多量に加えて特殊な用途に適するようにその比を調整することも予測される。更に、最終製品の特殊な特性を得るための手段として、ドーパント等の少量の化学元素を付加することや、セラミック複合体を生産するために粒子、ひげ結晶、または線維の形態の少量の他のセラミック原料を付加することも予測される。

【0017】スラリー廃棄物を、セラミックスを生産するための原料として適用するためには、Si粒子及びSiC粒子からなる固体フラクションを、液体フラクションであるグリコールまたはオイルから分離しなければならない。これは、どちらの場合にも、沈降分離、デカンテーション、濾過等の通常のプロセスにより行うことができる。分離後、オイルまたはグリコールからなるその液体フラクションは、プロセス産業において新たな用途を見出すか、あるいは、太陽光発電産業及び／又は半導体産業へ戻してリサイクルすることができる。

【0018】しかし、最初の分離後の固体フラクションには、通常、液体残分が存在し、この液体残分を取り除いてからでないと、固体フラクションをセラミック原料として使用することができない。分離法が沈降分離または濾過によるケースでは、その残分は、典型的には、グリコールをベースとしたスラリーとオイルをベースとしたスラリーのどちらの場合でも、5~10wt%の範囲にある。

【0019】グリコールをベースとしたスラリーのケースでは、固体フラクションと液体フラクションの最終的な分離は、沈殿物及び／又は濾過ケーキを200~400℃の範囲の温度にまで加熱することにより簡単に実施することができる。結果として得られる固体フラクションはSi粒子及びSiC粒子の非常に純粋な混合物からなり、この混合物は、Si、N、結合SiCの形態に反応焼結するのに充分適している。純粋なSi粒子及びSiC粒子の混合物は、まず、加圧及び成形ステップにかけられて所望の形に為され、その後、窒素雰囲気下における加熱ステップにかけられて1050~1450℃の範囲内の温度にまで加熱される。これらの温度で、Si粒子が、次の反応式： $3Si(固体) + 2N_2(気体) \rightarrow Si_3N_4(固体)$ に従って反応し、そして、このSi、N、が焼結プロセスでSiC粒子と一緒に結合することにより、セラミック材料が形成されるであろう。シリコンチップと水を包含するダイヤモンドソーから生じるスラッジを使用するケースでは、それらのシリコンチップはSiO₂の薄層を含んでおり、Si、N、を形成させるべく元素SiをN₂に晒すためには、このSiO₂を還元しなければならない。これは、単純に焼結温度を1400~1500℃に上げることににより達成するこ

とができる。

【0020】グリコールをベースとしたスラリーの固体フラクションの最初の分離後に結果として得られる沈殿物及び／又は濾過ケーキの典型的な組成は、約65~75wt%のSiC、15~25wt%のSi、及び5~10wt%のグリコールである。一方、オイルをベースとしたスラリーのケースでは、その沈殿物及び／又は濾過ケーキのそれらの数値は、約40~60wt%のSiC、30~50wt%のSi、及び5~15wt%のオイルである。先述の如く、これは、Si粒子対SiC粒子の比がSi、N、結合SiCを形成するのに優れたものであることを物語っている。本発明による方法は、Si粒子及びSiC粒子のどんな混合物に対しても使用することができ、好適にはSi粒子の濃度が2~100wt%の範囲であり、より好適には10~50wt%の範囲であり、最も好適には15~30wt%の範囲である。15~30wt%のSi粒子を伴う混合物が、焼結後、最強且つ最も稠密なセラミックをもたらすため、そのような混合物を使用することが好ましい。液体相の最初の除去後に得られるスラリーの代表的な組成から、液体相の除去の完了後に最も典型的な結果として生じるスラリーの組成が、通常、この範囲内に収まっていることが分かる。これが、これらのスラリーがこれらのセラミック材料の生産に充分適していることを示す理由の一つである。

【0021】オイルをベースとしたスラリーのケースでは、オイル残分のうちの幾つかのフラクションの蒸発温度が高すぎて、その沈殿物及び／又は濾過ケーキを加熱しても完全には除去できないことがある。セラミック材料内への酸素の導入は望ましくないため、加熱処理は不活性雰囲気下で実施しなければならない。これが、そのオイル中に含まれている幾分か炭化水素、もしくはすべての炭化水素の分解をもたらす、熱分解プロセスにおいてC元素とH₂が形成される。また、その結果として、Si粒子及びSiC粒子からなる固体フラクションが、典型的にはその混合物の1~10wt%の範囲で、C元素と混合されることになる。しかし、C元素は、多くの耐火用途及び／又は冶金用途にとって好ましくないため、C元素の存在を排除すべきである。とは言え、C元素は焼結温度に達する前にSiと反応してSiCを形成するため、残念ながら、この状況は焼結プロセス中にすべて自然に生じる。確実に為すべき唯一のことは、すべてのCが消費された後にセラミック結合を形成するのに十分な量のSiが残っているように、最初の粉末混合物が十分なSi粒子を含んでいることである。従って、オイルをベースとしたスラリーからSi、N、結合SiCを生産する場合、典型的なプロセスは、熱分解が完了するまで、700~800℃のオーダーの温度での窒素雰囲気下における予熱処理を含み、次いで、すべてのC元素をSiCに変換するため、1050~1450℃の

範囲にまで温度を高め、その後、残ったSiをSi₃N₄に変換してセラミックが形成される。

【0022】Si₃N₄結合SiCの生成に加え、オイルをベースとしたスラリーからSi結合SiC(SiSiC)も造ることができる。このケースでは、窒素雰囲気、典型的にはアルゴン雰囲気で置き換えられる。また、このケースでは、初めに、スラリーを約700~800℃に加熱することにより、熱分解ステップで炭化水素を分解しなければならない、その後、温度を高めて焼結プロセスが開始される。焼結プロセスでの温度範囲は、オイルをベースとしたスラリーからSi₃N₄結合SiCを形成する場合と本質的に同じである。

【0023】焼結温度は、混合物中におけるSi粒子の含量に従って調整しなければならない、2000℃以上の高温になることもあり得る。そのような調整は、当業者にとって既知である。先述の如く、結果として得られるSi粒子及びSiC粒子混合物が5~25%のSi粒子を包含するようにスラリーを適用するのが好ましい。

【0024】更に、これらのタイプのセラミックスを成形するためのプロセスとして、等方加圧法、乾燥加圧法、鋳込み成形法、焼結法、押出し成形法等を含む幾つかの成形プロセスも既知である。本発明の主要な概念は、スラリー廃棄物を活用してこれらのタイプのセラミック材料を生産することである。従って、これらの付加物、製造方法、及びそれらの結果として得られるセラミックスは、本発明に組み込まれているものと考えべきである。

【0025】このようにして、実質的にすべての液体相(グリコールまたはオイル)を産業用途において再使用することにより、また、スラリー廃棄物の固体成分(Si粒子及びSiC粒子)を十分に再利用して新たな一連のセラミック製品、非酸化セラミックスを形成することにより、処分に関わる問題は完全に解決される。しかし、更に、スラリーの固体フラクションを、オイルをベースとしたスラリーの場合にはピッチ結合により、そして、グリコールをベースとしたスラリーの場合にはコンクリート結合または水ガラスと結合させることによりブリケット状に形成し、次いで、それらのブリケットをシリコン及び炭素のソースとしてキューボラ製鉄炉に入れて使用することにより、スラリー廃棄物を直接再利用することも考えることができよう。

【0026】

【発明の実施の形態】次に、好適な実施形態を示す実施例により、本発明を更に詳細に説明する。但し、これらの実施例は本発明を制限するものとして作成されたものではない。

【0027】

【実施例1】ワイヤーソーから生じるグリコールをベースとしたスラリー廃棄物からのSi₃N₄結合SiCの形成

沈降分離によるスラリーの固体フラクションの最初の分離後、以下の組成の沈殿物を得た：70wt%のSiC、20wt%のSi、及び10wt%のグリコール。次いで、その沈殿物を100MPaの力で一軸的に加圧して、寸法が10×10×100mmの試験試料を形成した。それらの試料を、気密で水冷式の縦型ムライト内張り管状炉に入れた。グリコールの最終的な除去は、その炉を真空排気し、それらの試料を24時間400℃に加熱することにより行った。

10 【0028】窒化物形成中、圧力をモニタリングしながら1025mbarから1050mbarまでの間の圧力で、炉を純粋な窒素で満たした。窒素が消費されて圧力が下限設定ポイントまで降下したら、上限設定ポイントに達するまで窒素を供給した。それらのサンプルの加熱は以下の時間/温度計画に従って実施した。グリコールの除去の完了後、窒素を供給し、1100℃に達するまで400℃/時間の割合で温度を上昇させ、1100℃に72時間保持した。次いで、温度を更に上げ、1150℃に24時間、1200℃に48時間、1300℃に6時間それぞれ保持し、最後に1350℃に上げて48時間保持した。

【0029】窒化物形成後、結果として得られたそれらの試験試料を以下の如く特徴付けた。

・ISO 5017による嵩密度と見掛け気孔率の測定；

・ASTM C651-91による低温曲げ強さの測定；及び

・XRD粉末回折。

30 【0030】その材料のマイクロ写真を図1に示す。明るい灰色の領域はSiCであり、暗い灰色の領域はSi₃N₄であり、そして、黒い領域は空隙である。

【0031】それらの試験試料の嵩密度は2.53±0.00g/cm³であり、見掛け気孔率は17.64±0.07%であり、そして、曲げ強さは57.4±6.36MPaであることが判明した。XRD粉末回折分析は、<45μmの粒径に摩砕した試料のサンプルで実施した。その分析は、Si₃N₄が、微量のβ-Si₃N₄を伴った状態で、主にα-Si₃N₄からなっており、そして、SiCが主にα-SiCからなっていることを示した。更に、微量のフェローシリコン(Fe₃Si)も存在することが判明した。

40 【0032】商品として販売されている窒化ケイ素結合炭化ケイ素材料は、典型的には、密度が2.6~2.7g/cm³であり、見掛け気孔率は14.6~18%であり、そして、曲げ強さは約60MPaである。従って、本発明による材料は、密度がやや低めであり、気孔率は標準値内である。しかし、曲げ強さは、商品として販売されている材料以下である。それらの試験試料は、曲げ強さをかなり低減させる層間剥離の明らかな徴候を示した。層間剥離の理由は現在のところ明らかではない

が、恐らく、比較的高いグリコール含量を有する試料を加圧したと関係があるものと思われる。その材料は、加圧操作を調整することにより、容易にもっと強くすることができ、従って、そのスラリーは、窒化ケイ素結合炭化ケイ素を生産するための原料として十分に適している。

【0033】

【実施例2】ワイヤーソーから生じるオイルをベースとしたスラリー廃棄物からのSi結合SiCの形成沈降分離によるスラリーの固体フラクションの最初の分離後、以下の組成の沈殿物を得た：50wt%のSiC、40wt%のSi、及び10wt%のオイル。次いで、その沈殿物を160MPaの力の下で一軸的に加圧して、寸法が20×20mmの円柱状の試験試料を形成した。

【0034】それらの試料を、気密で水冷式の縦型ムライト内張り管状炉に2つのバッチに分けて入れた。それらの試料の最初の半分はアルゴン雰囲気下で約700℃に加熱し、もう一方の半分はアルゴン雰囲気下で1300℃にまで加熱した。また、それらの試料の最初の半分は、150℃/時間の加熱速度で700℃まで加熱し、2時間その温度に保持した後、炉の運転を停止した。一方、それらの試料の第二の半分は、150℃/時間の加熱速度で1300℃まで加熱し、5時間その温度に保持した後、その温度を150℃の割合で下げ、室温に戻した。

【0035】これらの試験試料も以下の調査により特徴付けした。

- ・ISO 5017による嵩密度と見掛け気孔率の測定；
- ・ASTM C133-91による低温粉砕強さの測定；及び
- ・XRD粉末回折。

【0036】両バッチに対する、結果として得られた嵩密度と見掛け気孔率を表1に示す。その表は、焼結後、見掛け気孔率が11%減少したことを示している。ワイヤーソーのスチール製のワイヤーの摩耗から生じる微量*

バッチ	加熱温度 (℃)	嵩密度 (g/cm ³)	見掛け気孔率 (%)
I	700	1.89 ±0.01	40.28 ±0.26
II	1300	2.04 ±0.01	29.48 ±0.65

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による方法で生産されたSi、N₄結合SiCのマイクロ写真を示している。明るい灰

*の銅、亜鉛、及びフェロシリコン化合物を可能性のある例外として、これらの温度で液体相が存在し得るとは全く考えられない。

【0037】加熱温度が700℃のバッチIに属する試料の低温粉砕強さは、3.5MPa未満であった。一方、加熱温度が1300℃のバッチIIに属する試料は、69.1±14.4MPaの低温粉砕強さを示した。

【0038】両バッチから採取した試料のサンプルを<45μmの粒径に摩砕し、Phillips PW 1710 XRD粉末回折計で分析した。熱分解されたスラッジ（バッチI）の分析結果は、そのスラッジが、幾分かのシリコン及びフェロシリコンを伴った状態で、主にα-SiCからなっていることを示した。また、微量のクリストバライトも存在していた。一方、焼結されたスラッジ（バッチII）は、幾分かの量のクリストバライトとフェロシリコン、並びに、恐らくは微量の石英を伴った状態で、主にα-SiCからなっていた。

【0039】

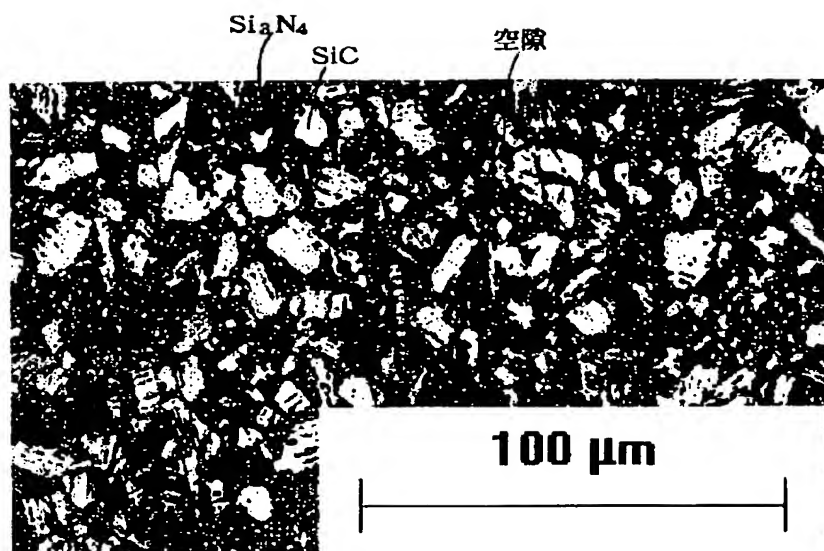
【実施例3】ダイヤモンドソーから生じる水をベースとしたスラリー廃棄物からのSi、N₄結合SiCの形成この実施例は、ここで用いるスラリーがシリコンと水のみを含有し、従って、そのスラリーに前述した必要量のSiCを加えなければならないことを除き、実施例1と同様である。従って、除去しなければならない液体フラクションは、実施例1のグリコールをベースとしたスラリーの場合と同様な加熱により容易に取り除くことができる水からなっている。唯一の例外は、その水分がSi粒子にSiO₂層をもたらし、Si、N₄を形成するためには、このSiO₂をSi元素に還元しなければならないことである。この還元は、焼結温度を1400~1500℃に上げることにより自動的に達成することができる。

【0040】

【表1】熱処理されたオイルをベースとするスラリー沈殿物の嵩密度及び見掛け気孔率

色の領域はSiCであり、暗い灰色の領域はSi、N₄であり、そして、黒い領域は空隙である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 4 B 35/00		C 0 4 B 35/00	A
C 2 1 B 11/02			V
		35/56	1 0 1 P
F ターム (参考)	4D059 AA30 BB02 BB11 BD11 BD19 BE31 BE51 BK08 CC10 EB06 EB08 EB16 EB20 4G001 BA22 BA62 BA76 BB32 BC01 BC48 4G030 AA47 AA52 GA01 GA24 GA27 4K012 CB02		

BEST AVAILABLE COPY